bildung benutzt werden, sind entweder solche, welche nur nebenbei des Pollens wegen, vorzüglich aber des Honigsaftes wegen besucht werden: Raps, Kornblumen, Apfel, Kirsche, Weiden oder solche, die nur Pollen liefern: Mohn, Wegerich, Erlen, Haseln, Pappeln, Nadelhölzer u. s. w.

Zur Kenntniss der Chloroformbereitung;

von

B. Hirsch,

Apotheker in Grünberg.

Unter obigem Titel bringt Herr Michael Pettenkofer in dem Buchner'schen Repertorium für Pharmacie, Band X., Heft 3., eine Abhandlung über Chloroform, welche mich veranlasst, auch meine Erfahrungen über Darstellung dieses interessanten Körpers zu veröffentlichen. Möchte dadurch ein Anstoss gegeben werden, die lehrreiche Darstellung dieses Präparats in den pharmaceutischen Laboratorien einzubürgern, den einstigen Werkstätten der Forschung, des Strebens, der Experimente, die um so schwieriger waren, als ihr Verständniss nur mühsam und allmählig angebahnt wurde, — in den Laboratorien, die heut zu Tage gar oft nur eine elegante Schaustellung glänzender Apparate enthalten, welche leider der wissenschaftlichen Forschung nur ausnahmsweise dienen. Gewiss kann es im Interesse der Pharmacie nicht genug beklagt werden, dass die Arbeiten in den pharmaceutischen Laboratorien sich immer mehr und mehr auf Darstellung derjenigen einfachen Arzneikörper beschränken, welche, wie Säfte, Salben, Tincturen, ihrer Natur nach Handelsartikel nicht füglich werden können; dass die Unbekanntschaft mit der wirklichen Darstellung vieler Präparate, der Mangel an praktischer Uebung und dem zufolge an manueller Geschicklichkeit auch viele wissenschaftlich gebildete Apotheker am eige-

nen praktischen Arbeiten im Laboratorium hindert, und damit zugleich ihren Lehrlingen und Gehülfen die Anleitung und Gelegenheit dazu abschneidet; dass der Apothekerstand, der in so vorzugsweisem Grade geistige Nahrung zu bieten vermag, aus dessen Schoosse in früherer Zeit so oft bedeutende wissenschaftliche Autoritäten hervorgegangen, von vielen seiner Mitglieder nur noch als Erwerbsquelle betrachtet wird. Mag daran zum Theil die im Allgemeinen ungünstige Lage der Apotheker, so weit sie nicht von Haus aus Vermögen besitzen, Schuld tragen; die Hauptursache ist doch der Mangel an Lehrern in unserer eigenen Mitte, der Mangel an systematischer Bildung des Lehrlings, des Gehülfen, die endlich auch den Besitzer zum praktischen Fortschritt führen und zum Lehrer für seine Untergebenen in der That befähigen würde. Ein um die Pharmacie hochverdienter, an die Spitze einer pharmaceutischen Muster-Anstalt gestellter Apotheker pflegt bei vorkommenden Nachfragen nach einem tüchtigen Defecteur oder Laboranten zu sagen: „Den könne man bei Tage mit der Laterne suchen!“ — Möge er nicht lange mehr Recht behalten; möge recht bald, recht durchgreifend auf Einrichtung gediegener praktisch-pharmaceutischer Lehranstalten hingewirkt werden, welche meines Erachtens allein geeignet und im Stande sind, den nur allzu fühlbaren Mangel an Lehrkräften aus unsern Standesgenossen selbst allmählig zu ergänzen und unsere Laboratorien wieder zu interessanten Werkstätten geistiger Thätigkeit, wissenschaftlicher Forschung und kritischer Beobachtung zum Wohle unseres Standes umzugestalten. Einem lebhaften Gefühle für die innersten Interessen des Apothekerstandes möge diese Abschweifung verziehen werden!

Meine wesentlichsten Erfahrungen über Darstellung des Chloroforms datiren aus den Jahren 18⁵²/₅₄, wo ich in der Königlichen Hof-Apotheke zu Berlin nach der Methode meines verehrten Lehrers, des Königlichen Hofraths und Hof-Apothekers Herrn Dr. Wittstock, zum

öfteren grössere Quantitäten Chloroform darstellte. Es geschah in folgender Weise.

Der möglichst starke, frisch aus der Fabrik bezogene Chlorkalk wurde in der, zum jedesmaligen sofortigen Verbrauch erforderlichen Menge durch ein Drahtsieb geschlagen, um alle zusammenhängenden Stücke und Klumpen gleichmässig zu vertheilen, was bei frischem trockenem Chlorkalk rasch, wenn auch nicht ohne einige Belästigung der Respirationswerkzeuge von statten geht. Das Pulver wurde sogleich unter Umrühren in eine angemessene Quantität kalten Wassers eingetragen und dieser Art ein von Klumpen und Stücken freier gleichförmiger dünner Brei erhalten, der sofort in eine kupferne Destillirblase gegossen und darin noch mit so viel Wasser verdünnt wurde, dass die Gesamtmenge des Wassers das vierfache Gewicht des trocknen Chlorkalks betrug. Hierauf wurden $17\frac{1}{2}$ bis 20 Proc. von dem Gewicht des trocknen Chlorkalks an Spiritus von 90 Proc. Tralles oder eine entsprechende Quantität von schwächerem Spiritus, unter Abzug der relativen Wassermenge, zugesetzt, durch kräftiges Umrühren sorgfältig untermischt und nach Aufsetzen des Helmes und Verbindung mit dem Kühlrohr sogleich ein mässiges Feuer gegeben. Die Blase darf durch die gesammte Mischung nicht weiter als zu $\frac{2}{3}$ angefüllt werden, um der bei eintretender Reaction stark aufschäumenden Masse den erforderlichen Steigraum zu gewähren. Um den Eintritt und Umfang dieser Reaction mit Sicherheit beurtheilen und leiten zu können, setzt man durch die Tubulatur der Blase mit Hülfe eines durchbohrten Korkes ein Thermometer ein, welches in die Flüssigkeit nicht einzutauchen braucht, und erhält ein ununterbrochenes mässiges Feuer, bis das Thermometer durchschnittlich — 34 bis 66° R. zeigt, worauf sämmtliches Feuer sorgfältig entfernt wird. Die Ausführung mehrerer Operationen hinter einander mit Chlorkalk von gleicher Stärke wird durch die erste und zweite Destillation für alle folgende Arbeiten die zu erreichende

Normaltemperatur festgesetzt; diese richtet sich nach der Quantität der in Wechselwirkung gesetzten Stoffe, nach dem Grade ihrer mechanischen Vertheilung und ihres relativen Verhältnisses, nach Form und Umfang der Destillationsgeräthe; vorzugsweise aber, und zwar in umgekehrtem Verhältniss, nach der Stärke des verwandten Chlorkalks, welche daher beim Beginn der Arbeit sorgfältig festzustellen ist; und endlich wesentlich nach der Länge desjenigen Zeitabschnittes, welcher erforderlich ist, um die Mischung, von Anfang an gerechnet, bis zu einem gewissen Grade zu erwärmen. Je länger dieser Abschnitt ist, je langsamer also die Erwärmung bewerkstelligt wird, desto niedriger muss die zu erreichende Temperaturgrenze sein, während man dieselbe bei raschem Feuer ungestraft um mehrere Grade überschreiten kann. Bei kaum einem andern pharmaceutisch-chemischen Präparate zeigt sich in gleich auffälliger und lehrreicher Weise, wie hier die gemeinschaftliche und gegenseitig ergänzende Wirkung der Zeitdauer wechselseitiger Berührung und des Grades der Erwärmung; während ein gleich ausgezeichnetes Beispiel, wie sehr durch Innigkeit der Mischung die chemische Thätigkeit befördert wird, die Destillation des sogen. Rumäthers bietet, welche bei Anwendung von recht fein gepulvertem Braunstein ohne jede äussere Erwärmung von statten geht, bei Anwendung minder feinen Pulvers aber durch künstliche Erwärmung eingeleitet werden muss. Nach Entfernung des Feuers fiel das Thermometer langsam um einige Grade, durchschnittlich bis auf 31 oder 32° R., bleibt auf dieser Temperatur alsdann eine Zeit lang, und zwar durchschnittlich eine halbe Stunde, unverändert stehen und fängt darauf freiwillig wieder zu steigen an. Diese freiwillige Temperaturerhöhung ist um so bedeutender, je geringer die vorhergegangene Temperaturerniedrigung gewesen und je langsamer sie eingetreten ist; die äussersten Grenzen habe ich bei wenigstens 96 Arbeiten zu 62 bis 74° R. gefunden. Ist das Thermometer nach Entfernung des Feuers unter 30° R. gesun-

ken, so darf man auf freiwilligen Beginn der Reaction nicht mehr rechnen, wenn man nicht mehrere Stunden lang darauf warten will und kann, sondern muss nochmals gelinde um einige Grade erwärmen. Sobald die Temperatur 40° R. erreicht hat, kündigt die aus dem Apparate entweichende, mit Chloroformdampf beladene atmosphärische Luft durch den Geruch den Beginn der Destillation an; es erscheinen unter fortwährendem, immer schnellerem Steigen des Thermometers die ersten Tropfen Chloroform und bald geht das Destillat in einen munteren Strahl über. Sobald das Thermometer seinen höchsten Standpunct erreicht hat, der sich nach dem Verlauf der Operation schon im Voraus bestimmen lässt, treibt man durch gelindes Feuer die letzten Antheile Chloroform, die in kleinen Portionen abgenommen werden, um ihre Auflösung in dem nachfolgenden Spiritus zu verhüten, über, und zieht endlich den Rest des Spiritus ab, der von dem an Chlorcalcium reichen Inhalt der Blase mit einer gewissen Kraft festgehalten wird, da das Thermometer $80\frac{1}{2}$ bis 81° R. zeigt, ehe aller Spiritus ausgetrieben ist. Hiermit ist die erste Arbeit beendet. Wird nach Entleerung der Blase sogleich eine zweite Destillation vorgenommen, so erfordert die Erwärmung des Gemisches bis zu dem bestimmten Grade bei gleich starkem Feuer einen kürzeren Zeitraum als das erste Mal, weil die Blase und deren Umgebungen beim Beginn der Arbeit bereits heiss sind; es ist daher aus den oben angeführten Gründen ein langsames Feuer anzuwenden, um die Normaltemperatur zu erreichen; das Gemisch ist um einen Grad über diese Temperatur hinaus zu erwärmen, was aber im Ganzen minder rathsam ist, weil dadurch doch ein theilweises Uebersteigen des Blaseninhaltes herbeigeführt werden kann. Manche Fabrikanten haben zwar dies Uebersteigen als unschädlich und sogar als günstig für die Ausbeute bezeichnet; jedenfalls aber ist es unsauber und unrationell, und kann mit grosser Wahrscheinlichkeit zu weit grösseren unmittelbaren Verlusten führen

als die wohl und vermeintliche Mehrausbeute zu ersetzen vermag. Mir selbst ist ein Uebersteigen der Masse nur in zwei oder drei Fällen begegnet; es beschränkte sich aber auf einige Loth bis höchstens 2 Pfund. Den durch Destillation und durch Auswaschen des rohen Chloroforms wiedergewonnenen schwachen Spiritus mit seinem geringen Chloroformgehalte verwendet man nach Bestimmung seines Alkoholgehalts zur nächsten Destillation, unter Ergänzung des wirklich verbrauchten Alkohols und Abrechnung des überschüssigen Wassers, so dass das gegenseitige Verhältniss der drei Bestandtheile der Mischung immer dasselbe bleibt, so lange nicht absichtliche Aenderungen desselben vorgenommen werden. Es sei gleich hier erwähnt, dass eine Steigerung des Alkoholzusatzes über $17\frac{1}{2}$ Procent vom Gewicht des Chlorkalks hinaus bei zahlreichen Arbeiten niemals eine vermehrte Ausbeute ergab; in der That bedürfen der Theorie nach 100 Pfd. Chlorkalk von 30 Proc. activem Chlorgehalt nur 3,178 Pfd. Alkohol von 90 Proc. Tralles, zufolge der Formel:

In der Praxis habe ich auf 100 Pfd. Chlorkalk von 30 Proc. durchschnittlich $5\frac{1}{2}$ —6 Pfd. Alkohol genannter Stärke wirklich verbraucht, möchte aber keinesfalls rathen, das Verhältniss des Alkohols zum Chlorkalk unter 15— $17\frac{1}{2}$ Proc. herabzusetzen, da es jedenfalls besser ist, etwas Alkohol in Ueberschuss zu haben, als Chlor unentwickelt zu lassen oder ungebunden zu verlieren.

Das nach vorstehendem Verfahren gewonnene Chloroform wird mit Hülfe eines Scheidetrichters von der zugleich übergegangenen kleinen Menge wässriger oder vielmehr spirituöser Flüssigkeit getrennt. Es enthält als wesentliche Verunreinigung noch eine Quantität Alkohol, die ihm durch wiederholtes Auswaschen mit Wasser entzogen wird. Der durchschnittliche Verlust des rohen

Chloroforms beim Schütteln mit seinem gleichen Volumen Wasser beträgt das erste Mal etwa 15, das zweite Mal 6 bis 7, das dritte Mal etwa 3 Volumprocente; beim vierten Schütteln mit frischem Wasser ist meist nur noch ein sehr geringer Verlust bemerkbar und das specifische Gewicht des nun abgeschiedenen Chloroforms beträgt 1,498 bis 1,499 bei 14° R.; einmal habe ich es sogar zu 1,501 erhalten. Nicht in gleichem Maasse als sein Volumen vermindert sich beim Auswaschen das absolute Gewicht des Chloroforms, was seinen natürlichen Grund eben darin hat, dass das Wasser wesentlich nur den specifisch leichten Alkohol aufnimmt; daher beträgt der Gewichtsverlust eines Chloroforms etwa nur 12—13 Proc., wenn es auch gegen 25 Proc. an Volumen verloren. Die Waschflüssigkeiten enthalten eine nach Temperatur und Alkoholgehalt wechselnde Menge Chloroform, die man durch Destillation wiedergewinnt und nach erfolgtem abermaligem Auswaschen dem übrigen gewaschenen Chloroform zusetzt.

Aber auch jetzt ist das Chloroform noch nicht vollständig rein; es enthält noch eine kleine Menge Wasser und Alkohol, so wie schweren Salzäther, welcher letztere die wahrscheinliche Ursache der beim Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure erfolgenden Färbung ist. Zur Beseitigung dieser Substanzen schüttelt man das Chloroform mit einer kleinen Menge, etwa 5 Procent, trocknen Chlorcalciums, giesst nach einiger Zeit die klare Flüssigkeit in eine trockne Retorte ab und rectificirt im Wasserbade mit in das Wasser eingesenktem Thermometer. Achtet man sorgfältig darauf, dass die Temperatur des Wassers 56° R. zu keiner Zeit übersteigt, was bei einiger Aufmerksamkeit sehr gut zu erreichen ist, so erhält man bis 98 Proc. des eingelegten Chloroforms völlig rein und Schwefelsäure selbst nach mehrtägiger Berührung nicht färbend; wird schliesslich zur Uebertreibung des Restes die Wärme gesteigert, so färbt ein einziger Tropfen des Destillats einige Drachmen Schwefelsäure augenblicklich dunkelbraun, ein Beweis für die scharfe Tren-

nung, welche diese Methode gestattet. In der Retorte bleibt endlich eine schwarze geruchlose, wahrscheinlich Aldehydharz enthaltende, aber nicht näher untersuchte Flüssigkeit zurück, deren Menge bei Rectification von 50 Pfd. Chloroform von einigen Tropfen bis zu 2 Unzen betrug. Aus dem Chlorcalcium gewinnt man durch Destillation mit Wasser noch etwas unreines Chloroform, welches man mit den bei der Rectification erhaltenen letzten unreinen Antheilen zu gelegentlicher Reinigung aufsammt.

Die Behandlung des Chloroforms mit concentrirter Schwefelsäure behufs seiner Reinigung ist nicht allein ganz unnöthig, sondern auch durchaus zu widerrathen, weil dadurch — wenn nicht immer, so doch in wiederholt beobachteten Fällen — eine Zersetzung des Chloroforms unter Bildung von Salzsäure eingeleitet wird, welche, erst einmal begonnen, durch das sorgfältigste Auswaschen nicht mehr zu hindern noch zu unterbrechen ist.

Es wird dem Praktiker wie dem Theoretiker sofort einleuchten, dass die hier beschriebene Methode zur Darstellung und Reinigung des Chloroforms eine durchaus rationelle ist; zur Bestätigung ziehe ich aus meinen damaligen Notizen nachstehende Tabelle aus, welche nur selbst beobachtete und mit Gewissenhaftigkeit festgestellte Thatsachen enthält. Ich bemerke zu dieser Tabelle noch Folgendes: Das Datum ergiebt die Zeitdauer der ganzen Arbeit, während deren der Gehalt des Chlorkalks an activem Chlor von 31,2 auf 30,7 Proc. sank; auch sieht man daraus, an welchen Tagen mehrere Arbeiten unmittelbar nach einander ausgeführt wurden, und wie die in dem Destillationsgefäße und dessen Umgebungen beim Beginn der zweiten Operation bereits enthaltene Wärme unverkennbar auf den Gang der Operation einwirkte. Es wurden 17 Arbeiten ausgeführt mit je 40 Pfd. Chlorkalk, 160 Pfd. Wasser und 7 Pfd. Alkohol von 0,834 spec. Gew. bei $+14^{\circ}$ R., und eine mit 35 Pfd. Chlorkalk, 140 Pfd. Wasser und $6\frac{1}{8}$ Pfd. Alkohol. Wo die Tabelle ein

anderes Verhältniss von Wasser und Alkohol angiebt, ist schwacher, bei der Arbeit selbst wiedergewonnener Spiritus verwandt worden. Ueberhaupt wurden auf 715 Pfund Chlorkalk $54\frac{7}{8}$ Pfd. Spiritus von 0,834 verwendet, wovon bei der letzten Destillation $31\frac{5}{16}$ Pfd. und aus den Waschflüssigkeiten $23\frac{3}{16}$ Pfd. wiedergewonnen wurden, so dass der wirkliche Verbrauch an Alkohol $48\frac{3}{4}$ Pfund betrug. Die Ausbeute giebt das Gewicht des unausgewaschenen Chloroforms an, das nur von der zugleich übergegangenen wässrigen Flüssigkeit getrennt worden war. Die letzte Columnne zeigt an, wie viele Volumprocente dieses rohe Chloroform beim Schütteln mit seinem gleichen Volum Wasser an dieses abgab. Man wird sogleich erkennen, dass diese Zahl in einer bestimmten Beziehung nicht nur zu der Ausbeute, sondern auch zu derjenigen Temperatur steht, bis zu welcher die Mischung sich nach Entfernung des Feuers zunächst abkühlte und darauf freiwillig erhitzte. Am günstigsten erscheint das Resultat, wenn die freiwillige Erhitzung auf $69 - 70^{\circ}$ R. stieg, was sich allerdings nur indirect durch möglichst genaue Berücksichtigung der zur Einleitung der Operation nöthigen Erwärmung und des hierzu erforderlichen Zeitraumes erreichen lässt, welcher bei dieser Arbeit durchschnittlich 60 Minuten in Anspruch nahm. Selbstverständlich werden diese Punkte für verschiedene Apparate, Materialien und Quantitäten gewisse, aber immer nur geringe Abänderungen erfahren. Die Ausbeuten selbst zeigen unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Stärke eine befriedigende Uebereinstimmung, da sie unter sich nach erfolgter Umrechnung äusserstens um 3 Gewichtsprocente differiren. Aus diesen Gesichtspuncten wolle man die nachstehenden Resultate einer Arbeit aus dem Jahre 1853 betrachten, und daran die Richtigkeit der Ansichten prüfen, welche ich hier niederlege.

No	Dat.	Quantität des angewandten			Das Ge- menge wurde erwärmt bis zu	Die Temperatur des Gemenges			Aus- beute			Das Product gab an sein glei- ches Vo- lumen Wasser ab Volproc
		Chlor- kalks ℔	Spiri- tus ℔	Was- ser Quart zu 2 1/2 ℔		fiel bin- nen Minu- ten	bis zu	und stieg so- dann frei- willig bis zu	℔	5	3	
1	April 14.	40	7 h 90 ⁰ / ₆	64	35°R.	—	—	75°R.	3	4	2	20 ¹⁾
2	15.	40	7 "	64	33,5	40	33°R.	73	3	3	2	16
3	16.	40	7 "	64	33,5	40	32	71	3	—	—	13
4	18.	40	19 ³ / ₈ ver- dünnt	58	34,5	45	31	69	3	3	—	12
5	19.	40	40 "	48	34	60	31	71,5	3	2	4	12
6	21.	40	32 "	52	35	—	—	74	3	8	4	22 ²⁾
7	"	40	35 ¹ / ₂ "	50	32	30	27	69	3	5	—	10 ³⁾
8	22.	40	32 ³ / ₈ "	52	34	75	29,5	73	3	5	2	15
9	23.	40	18 ¹ / ₂ "	59	35	60	30	74	3	7	—	18
10	25.	40	43 ¹ / ₂ "	48	36	90	31	66	3	—	4	8
11	"	40	40 ³ / ₄ "	49	37	90	31	68	3	3	4	10
12	26.	40	46 "	47	36	120	31	66	3	1	4	8
13	"	40	7 h 90 ⁰ / ₆	64	37	60	34,5	74	3	7	6	22
14	27.	40	7 "	64	36	75	33	66	3	—	6	9
15	"	40	36 ¹ / ₂ ver- dünnt	52	36	50	34,5	74	3	8	—	18
16	28.	40	39 "	51	36	75	33	65	3	1	6	7
17	29.	40	37 ¹ / ₂ "	51 ¹ / ₂	36	45	34	74	3	5	2	18
18	"	35	28 ⁷ / ₈ "	48	35,5	75	33	62	2	9	4	5
		715							57	13	2	

1 Pfund = 16 Unzen.

1) stieg sogleich bis 75⁰R.2) wurde 30 Minuten lang durch gelindes Feuer genau auf 35⁰R. erhalten, und stieg dann freiwillig auf 74⁰.3) No. 7, 8 und 9 mussten wieder bis 35⁰R. erwärmt werden, um den Beginn der Reaction einzuleiten.

Auf 715 Pfd. Chlorkalk von durchschnittlich 30 Procent activen Chlorgehalts wurden 48³/₄ Pfd. Spiritus von 0,834 bei + 14⁰R. wirklich verbraucht und 57 Pfd. 13¹/₄ Unzen rohes Chloroform gewonnen, wovon nach erfolgter Mischung eine Probe an ihr gleiches Volum Wasser 15 Volumprocente abgab. 57⁵/₈ Pfd. dieses Chloroforms (eine Kleinigkeit wurde zu verschiedenen Proben verwandt)

wurden viermal, und zwar jedesmal mit einem gleichen Volumen Wasser ausgewaschen, wonach $49\frac{3}{8}$ Pfd. von 1,498 bei 14^0 R. zurückblieben; aus den Waschflüssigkeiten wurden durch Destillation noch $21\frac{1}{2}$ Unzen, gewaschen = $18\frac{1}{2}$ Unzen, wiedergewonnen; mithin gaben $57\frac{5}{8}$ Pfd. rohes Chloroform 50 Pfd. $8\frac{1}{2}$ Unzen völlig ausgewaschenes, oder der gesammte Gewichtsverlust betrug 12,3 Proc. Das gewaschene Chloroform wurde mit etwas Chlorcalcium behandelt und dann für sich rectificirt, wodurch an ganz reinem Chloroform 49 Pfund $5\frac{1}{2}$ Unzen und $8\frac{1}{2}$ Unzen unreines, zwischen 56 und 80^0 R. übergegangen, erhalten wurden. Das spec. Gewicht betrug auch nach der Rectification 1,498 bei 14^0 R., ist also für sich allein kein sicherer Anhalt für absolute Reinheit des Präparats.

Zum Vergleich gebe ich noch folgende summarische Resultate zweier in gleicher Weise ausgeführten Arbeiten.

605 Pfd. Chlorkalk, beim Beginn der Arbeit $32,94$, bei deren Schluss $32,3$ Proc. actives Chlor zeigend, gaben mit $53\frac{3}{4}$ Pfd. Alkohol von 90 Proc. Tralles, wovon $11\frac{9}{16}$ Pfd. zurückgewonnen, also $42\frac{3}{16}$ Pfd. wirklich verbraucht wurden, $49\frac{9}{16}$ Pfd. rohes Chloroform, gewaschen = $44\frac{13}{16}$ Pfd. von 1,498 bei 14^0 R.

732 Pfd. Chlorkalk von 29 Proc. Durchschnittsgehalt gaben mit $40\frac{3}{4}$ Pfd. wirklich verbrauchtem Alkohol von 90 Proc. Tr. $48\frac{1}{4}$ Pfd. gewaschenes Chloroform von 1,499 bei 14^0 R.

Eine Zusammenstellung dieser drei Arbeiten unter Berücksichtigung der verschiedenen Stärke der angewandten Chlorkalksorten ergiebt folgende Resultate:

715 Pfd. Chlorkalk von $30\frac{0}{10}$ = 214,5 Pfd. activen Chlors gaben $50\frac{17}{32}$ Pfd. Chloroform = $23,557\%$ des activen Chlors.

605 Pfd. Chlorkalk von $32,6$ = 197,23 Pfd. activen Chlors gaben $44\frac{13}{16}$ Pfd. Chloroform = $22,721\%$ des activen Chlors.

732 Pfd. Chlorkalk von $29\frac{0}{10}$ = 212,28 Pfd. activen Chlors

gaben $48\frac{1}{4}$ Pfund Chloroform = 22,729 % des activen Chlors.

Die überraschende Uebereinstimmung dieser Resultate bei zu verschiedenen Zeiten mit verschiedenen Materialien ausgeführten Arbeiten ist nicht sowohl ein Zeichen genauer Arbeit, als ein Beweis für die Vortrefflichkeit der Methode. Die angeführten Resultate selbst sind in den Laborationsbüchern der Königlichen Hof-Apotheke zu Berlin von den Jahren 1852/54 niedergelegt, und sicherlich durch gleichzeitige und neuere Arbeiten leicht zu bestätigen; obige Zusammenstellung habe ich erst heute ausgeführt.

Wenn man die Erhitzung des Gemenges von Chlorkalk, Spiritus und Wasser nicht durch freies Feuer, sondern durch einen von aussen wirkenden Dampfstrom bewerkstelligt, so ist der Verlauf der Operation darum ein anderer, weil die Umgebungen des Destillationsgefässes schnell erkalten, sobald der Dampfstrom unterbrochen wird. Nach obiger Tabelle scheint eine Temperatur von $31-32^{\circ}$ R. auf Bildung des Chloroforms und dessen Ausbeute am günstigsten zu wirken; man hat also durch entsprechende Stellung des Dampfahns das Gemisch so lange auf dieser Temperatur zu halten, bis eine freiwillige Steigerung derselben beginnt. Directe Erhitzung des Gemenges durch einen eingeleiteten Dampfstrom habe ich niemals versucht, weil mit grosser Wahrscheinlichkeit die Zersetzung eines gewissen Anthells des Chlorkalks durch den heissen Dampfstrom und die Verflüchtigung eines Theiles Spiritus anzunehmen ist, ehe die gegenseitige Einwirkung erfolgen konnte, und weil, was übrigens von geringerem Belang sein dürfte, ein gleichmässiges gegenseitiges Verhältniss des Wassers zum Chlorkalk und Spiritus nicht leicht herzustellen ist, indem sich je nach der Anfangstemperatur des Gemisches und der Spannung des Dampfes mehr oder weniger Wasser aus demselben condensiren muss. Hingegen habe ich es empfehlenswerther gefunden, nach beendeter Reaction die

Reste von Chloroform und Spiritus durch direct eingeleiteten Dampf, als durch einen von aussen wirkenden Dampfstrom überzutreiben.

Die Stärke des Chlorkalks, deren Bestimmung jeder rationellen Arbeit vorangehen muss, wurde mittelst schwefelsauren Eisenoxyduls ($\text{FeO}, \text{SO}_3 + 7\text{HO}$) in der Weise ermittelt, dass einerseits 117,75 Gran dieses Salzes, nicht verwittert und frei von Oxyd und inhärirendem Wasser, in 4 Unzen destillirten Wassers gelöst; andererseits 100 Gran Chlorkalk mit 900 Gran destillirten Wassers höchst fein und sorgfältig verrieben wurden, und von letzterer Mischung der obigen Lösung unter Umrühren und in kleinen Portionen so viel zugesetzt wurde, bis sich ein Tropfen der Flüssigkeit beim Zusammenbringen mit einem Tropfen frisch bereiteter Lösung von Gmelin'schem Salz nicht mehr blau färbte. Da 117,75 Gran $\text{FeO}, \text{SO}_3 + 7\text{HO}$ zu ihrer vollständigen Oxydation 15 Gran Chlor bedürfen, so sind 15 Gran actives Chlor in derjenigen Menge der Chlorkalklösung enthalten, deren man zu Erreichung dieses Resultates bedarf; — wären dazu beispielsweise 500 Gran der Lösung, also 50 Gran trockner Chlorkalk erforderlich, so enthielten 1000 Gran der Lösung oder 100 Gran trockner Chlorkalk, 30 Gran actives Chlor.

Es sei mir gestattet, mit einigen Bemerkungen über die oben erwähnte Pettenkofer'sche Arbeit zu schliessen.

Die von Herrn Pettenkofer angestellten, interessanten Beobachtungen über das Verhalten einer mit Weingeist versetzten filtrirten Chlorkalklösung bei verschiedenen Temperaturen konnte ich bis jetzt nicht wiederholen; die mangelnden Angaben über die relativen Verhältnisse von Chlorkalk, Wasser und Alkohol und über die Dauer der Erhitzung nahmen den angeführten Temperaturverhältnissen zum Theil ihren Werth. Auf welche Weise sich hier kohlenaurer Kalk bilden soll, ist nicht recht erkennbar, und bedarf wohl noch genauerer Prüfung. — Dass die der Chloroformbildung günstigste Temperatur bei 46—60° R. liege, und dass die Ausbeute bei Tempe-

raturen unter 400 R. sich immer mehr verringere, ist keineswegs bewiesen; ich getraue mir überhaupt nicht, diese Temperatur annähernd zu bestimmen, weil es nicht möglich ist, sie festzuhalten. Aus meinen eigenen Arbeiten leite ich nur das Resultat ab, dass zur Einleitung der Chloroformbildung eine Temperatur von 31—320 R. für die Praxis zu empfehlen ist; hat die chemische Thätigkeit erst einmal begonnen, so steigert sie sich von Minute zu Minute, so lange noch Material zur Umsetzung vorhanden ist, ohne dass man aber bestimmen könnte, zu welcher Zeit dieselbe für das Resultat am günstigsten sei. Man hat vielmehr nur darauf zu achten, dass die Umsetzung nicht zu stürmisch erfolge, und dass sie nahezu beendet sei, wenn die Temperatur auf 700 R. gestiegen ist. Nur bei der ersten Reihe seiner Versuche hat Herr Pettenkofer angegeben, dass nach erfolgter Zusammensetzung der Materialien ein fortwährendes Steigen der Temperatur statt gefunden; dies ist bei den andern Versuchsreihen, wenigstens bei II. und IV. höchst wahrscheinlich nicht der Fall gewesen, sondern die Temperatur ist wahrscheinlich anfangs gesunken, und erst nach einigem Stillstand wieder gestiegen, worüber die Beobachtungen leider fehlen. Dies von Herrn Pettenkofer und vielen Andern beobachtete Auftreten von Chlordämpfen und niederen Oxydationsstufen des Chlors hat seinen wahrscheinlichen Grund nur in einer Ueberhitzung, vermöge deren sich, wie beim Kochen von Wasser mit Chlorkalk, freier Sauerstoff aus dem Chlorkalk entwickelt, der auf Chlor und Alkohol oxydirend wirkt. Ich selbst habe niemals ein gefärbtes, nach Chlor riechendes, oder gar unter Ausstossung von Chlordämpfen sich von selbst erhitzendes Destillat erhalten, oder einen nur irgend auffälligen Chlorgehalt der Atmosphäre wahrgenommen. Dass aber die Ausbeute um so geringer sein muss, in je höherem Grade derartige ungehörige Erscheinungen auftreten, ist ganz selbstverständlich.

Herr Pettenkofer empfiehlt, den Chlorkalk mit

heissem Wasser anzurühren, darauf das Sinken der Temperatur des Gemisches bis zu einem gewissen Grade (58—52° R.) abzuwarten, dann den Weingeist zuzusetzen, worauf nach einiger Zeit die Reaction von selbst beginnt. Nach seinen Versuchen ist jedoch jedesmal ein um so mehr chlorhaltiges und sich von selbst unter Entfärbung erhitzendes Product erhalten worden, je mehr die Anfangstemperatur 46° R. überstieg; und abwärts von diesem Wärmegrade wurde ein farbloses Destillat, jedoch unter Verminderung der Ausbeute erzielt. Wenn diese Beobachtungen richtig sind, so sprechen sie gegen die Methode, denn es wird entweder Chlor frei, was unter keinen Umständen günstig sein kann, und durchaus zu vermeiden ist, oder die Ausbeute verringert sich. Dass zwischen einer Anfangstemperatur von 46 und 54° aber noch ein, für diese Arbeit sehr bedeutender Abstand liegt, wie durch Vergleich mit meiner obigen Tabelle auf den ersten Blick hervorgeht, hat Herr Pettenkofer nicht in Betracht gezogen. Hätte er die Verhältnisse bei Anfangstemperaturen zwischen 46 und 54° R. genau studirt, so würde er jedenfalls innerhalb dieser Grenzen die reichste Ausbeute zugleich mit einem farblosen Destillat erhalten haben. Hiernach halte ich die Methode in der That beachtenswerth, wenn ich auch glaube, dass die Anfangstemperatur schwieriger festzustellen sein wird, als bei der von mir angegebenen; sie hat aber den unleugbaren Vorzug, dass sie die Anwendung von Holzgefässen gestattet, was bei verhältnissmässig so grossen Massen wesentlichen pecuniären Vorthail gewähren kann. Die Vorschrift würde meines Erachtens etwa wie folgt zu geben sein: Der Chlorkalk wird mit kaltem oder höchstens lauwarmem Wasser zu einem gleichmässigen Brei angerührt, in das Destillationsgefäss, welches bereits eine angemessene Quantität heissen Wassers enthält, unter Umrühren eingetragen, und noch so viel, nach Umständen kaltes oder heisses Wasser zugesetzt, dass das Gemisch — in engen Grenzen — eine Temperatur zwi-

schen 46 und 54⁰R. zeigt, und auf 1 Th. trocknen Chlorkalks 4 Th. Wasser kommen; worauf sogleich der Spiritus zugemischt und die Verbindung mit dem Kühlapparate hergestellt wird. Dass auf die einzuhaltenden Temperaturgrenzen dieselben Umstände einwirken, welche bei der ersten Methode hervorgehoben sind, versteht sich von selbst; ausserdem wird ein wesentlicher Unterschied hervortreten, je nachdem man das Wasser unmittelbar in dem Destillationsgefässe durch directes Feuer erhitzt, oder nur in einem anderen Apparate erhitztes Wasser verwendet, so dass im ersten Fall die Umgebungen des Destillationsgefässes mit erhitzt sind, im zweiten nicht.

Die Behauptung des Herrn Pettenkofer, dass durch Zusammenmischen von Chlorkalk, Wasser und Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur und darauf folgende directe Erhitzung die wechselndsten Ausbeuten erhalten werden, ist nur dann haltbar, wenn man auf den Grad der Erhitzung, überhaupt auf die von mir ausführlich angegebenen, auf die Chloroformbildung influirenden Umstände keine Rücksicht nimmt, vielmehr mit Herrn Pettenkofer den Verlauf der Operation „der Laune des Feuers“ überlässt. Die Beherrschung dieses Elementes ist allerdings eine der schwierigsten Aufgaben für den Laboranten; sie wird aber bei der vorliegenden Arbeit durch Einsetzen eines Thermometers in die Tubulatur des Destillationsgefässes ausserordentlich erleichtert, und eigentlich jede Schwierigkeit ganz und gar hinweggeräumt. Meine oben angeführten Resultate sind dafür ein ausreichender Beweis.

Die Anwendung von fuselfreiem Alkohol halte ich keineswegs für erforderlich, da das Resultat bei ausdrücklicher Verwendung von rohem käuflichem Spiritus zu 54 Proc. Tralles durchaus nicht bemerkbar verändert wurde; eben so wenig habe ich jemals kohlenaures Natron zum Auswaschen bedurft. Die Reinigungsmethode des Herrn Pettenkofer halte ich aber keineswegs für ausreichend, empfehle hingegen das oben angeführte

viermalige Auswaschen mit Wasser, Behandlung mit Chlorcalcium und Rectification unter 56° R. Herr Pettenkofer verlangt, unter der Voraussetzung, dass der Destillations-Apparat rein (!) und der Weingeist fuselfrei war“, nichts weiter, als das Chloroform mit einer hinreichenden Menge kohlensaurer Natronlösung zu schütteln, bis die obenauf schwimmende Lösung alkalisch reagirt; er schüttelt darauf das abgeschiedene Chloroform noch einmal „mit etwas Wenigem Wassers“ und filtrirt es. Das kann zur Darstellung eines reinen Präparates bestimmt nicht genügen, giebt auch sicherlich nicht das in Preussen gesetzliche spec. Gewicht von 1,495—1,500, worüber Herr Pettenkofer ganz und gar schweigt; dass es Schwefelsäure färbt, führt er selbst an.

Da sich die Ausbeuten der 12 Arbeiten des Herrn Pettenkofer durchgängig auf nur einmal gewaschenes Chloroform beziehen, so sind sie offenbar sämmtlich zu hoch gegriffen, und um mindestens 6 Proc. zu reduciren, wonach im günstigsten Fall 6,58, im ungünstigsten 3,1, im Mittel 5,117 Proc. vom Gewicht des Chlorkalks an Chloroform gewonnen wurden; ich selbst habe von 2052 Pfd. Chlorkalk zu 30½ Proc. 1433⅓ Pfd., also genau 7 Proc. völlig ausgewaschenes Chloroform von 1,499 spec. Gewicht erhalten. — Für allgemeine Vergleichen halte ich es erforderlich, nicht von dem absoluten Gewicht des Chlorkalks, sondern des darin enthaltenen activen Chlors auszugehen.

Ueber die Säuren des Benzoëharzes;

von

Hermann Aschoff.

Während bis jetzt in dem Benzoëharze nur Benzoësäure gefunden war, haben Kolbe und Lautemann (*Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 119. S. 136*) das Vorkommen der Zimmtsäure in einigen jetzt in den Handel kom-